(9) BUNDESREPUBLIK **DEUTSCHLAND**

12 Offenlegungsschrift [®] DE 19636301 A 1

(5) Int. Cl.⁶: C 03 C 4/02

C 03 C 3/085 C 03 C 17/00 // B60J 1/00,3/00



PATENTAMT

(21) Aktenzeichen: 196 36 301.2 Anmeldetag: 6. 9.96 Offenlegungstag: 13. 3.97

3 Unionspriorität: 3 3 3

06.09.95 LU 88651

(71) Anmelder:

Glaverbel, Brüssel/Bruxelles, BE

(74) Vertreter:

Müller-Boré & Partner, 81671 München

2 Erfinder:

Dupont, Camille, Heppignies, BE; D'Hont, Daniel, Maffle, BE

(54) Sehr dunkelgraues Natronkalkglas

Die vorliegende Erfindung betrifft ein sehr dunkelgrau gefärbtes Natronkalkglas. Das Glas enthält Eisen, Kobalt und Selen als Färbemittel in den folgenden Mengenanteilen (ausgedrückt in der angegebenen Form als Gewichtsprozent des Glases): Fe₂O₃ 1,00 bis 1,65%, Co 0,017 bis 0,030% und Se 0,001 bis 0,010%. Das Glas hat eine Lichttransmission, gemessen für Beleuchtung A bei einer Glasdicke von 4 mm (TLA4) von weniger als 20% und eine Gesamtenergietransmission, gemessen für eine Glasdicke von 4 mm (TE4) von weniger als 20%.

Dieses Glas ist besonders geeignet für Fahrzeugdachschei-

Beschreibung

Diese vorliegende Erfindung betrifft ein sehr dunkelgrau gefärbtes Natronkalkglas, das aus glasbildenden Bestandteilen und Färbemitteln zusammengesetzt ist.

Der Ausdruck "Natronkalkglas" wird hier in einem weiten Sinn benutzt und betrifft jedes Glas, das aus den folgenden Bestandteilen zusammengesetzt ist (Gewichtsprozent):

| | SiO ₂ | 60 bis 75% |
|----|--------------------------------------|-------------|
| | Na ₂ O | 10 bis 20% |
| 10 | CaO | 0 bis 16% |
| | K ₂ O | 0 bis 10% |
| | MgO | 0 bis 10% |
| 15 | Al ₂ O ₃ | 0 bis 5% |
| | BaO | 0 bis 2% |
| | BaO + CaO + MgO | 10 bis 20% |
| | K ₂ O + Na ₂ O | 10 bis 20%. |

Diese Art von Glas wird in sehr weitem Umfang auf dem Gebiet der Verglasung von Gebäuden oder Motorfahrzeugen verwendet. Es wird im allgemeinen in Form eines Bands durch ein Zieh- oder Floatverfahren hergestellt. Ein Band dieser Art kann in Form von Scheiben geschnitten werden, die dann gekrümmt oder einer Behandlung unterzogen werden können, beispielsweise einer Wärmebehandlung zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften.

Wenn man von den optischen Eigenschaften einer Glasscheibe spricht, ist es im allgemeinen notwendig, diese Eigenschaften auf eine Standardbeleuchtung zu beziehen. In der vorliegenden Beschreibung werden zwei Standardbeleuchtungen benutzt; Beleuchtung C und Beleuchtung A, wie definiert von der Internationalen Kommission für Beleuchtung (C.I.E.). Beleuchtung C stellt durchschnittliches Tageslicht mit einer Farbtemperatur von 6700°K dar. Diese Beleuchtung ist besonders brauchbar zur Bewertung der optischen Eigenschaften von Glas, das für Gebäude vorgesehen ist. Beleuchtung A stellt die Strahlung eines Planck-Strahlers bei einer Temperatur von etwa 2856°K dar. Diese Beleuchtung entspricht dem Licht, das von Autoscheinwerfern emittiert wird und soll im wesentlichen zur Bewertung der optischen Eigenschaften von Glas dienen, das für Motorfahrzeuge beabsichtigt ist. Die Internationale Kommission für Beleuchtung hat auch ein Dokument publiziert mit dem Titel "Kolorimetrie, offizielle Empfehlungen der C.I.E." (Mai 1970), welches eine Theorie beschreibt, gemäß welcher die kolorimetrischen Koordinaten für das Licht jeder Wellenlänge des sichtbaren Spektrums in solcher Weise definiert sind, daß sie auf einem Diagramm dargestellt werden können (bekannt als C.I.E.-trichromatisches Diagramm), das orthogonale Achsen x und y hat. Dieses trichromatische Diagramm zeigt die Lage, welche das Licht für jede Wellenlänge (ausgedrückt in Nanometern) des sichtbaren Spektrums darstellt. Diese Lage wird "Spektrumort" genannt und von dem Licht, dessen Koordinaten auf diesem Spektrumort liegen sagt man, daß es eine 100%ige Exzitationsreinheit für die geeignete Wellenlänge besitzt. Der Spektrumort wird durch eine Linie abgeschlossen, welche die Purpurgrenze genannt wird und welche die Punkte des Spektrumorts verbindet, dessen Koordinaten einer Wellenlänge von 380 nm (violett) und 780 nm (rot) entsprechen. Die innerhalb des Spektrumorts und der Purpurgrenze eingeschlossene Fläche ist diejenige, die für die trichromatischen Koordinaten jedes sichtbaren Lichts zur Verfügung steht. Die Koordinaten des Lichts, das zum Beispiel von der Beleuchtung Cemittiert wird entsprechen x = 0,3101 und y = 0,3163. Dieser Punkt C wird als weißes Licht darstellend betrachtet und hat deswegen eine Exitationsreinheit gleich 0 für jede Wellenlänge. Linien können vom Punkt C zum Spektrumort bei jeder gewünschten Wellenlänge gezogen werden und jeder Punkt, der auf diesen Linien liegt kann nicht nur durch seine Koordinaten x und y definiert werden, sondern auch als Funktion der Wellenlänge, welche der Linie entspricht, auf welcher er liegt und seinem Abstand vom Punkt C bezüglich der Gesamtlänge der Wellenlängenlinie. Aus diesem kann Licht, das von einer gefärbten Glasscheibe durchgelassen wird durch seine dominante Wellenlänge und seine Exitationsreinheit (P) ausgedrückt in Prozent, beschrieben werden.

Tatsächlich hängen die C.I.E. Koordinaten von Licht, das von einer gefärbten Glasscheibe durchgelassen wird, nicht nur von der Zusammensetzung des Glases ab sondern auch von seiner Dicke. In der vorliegenden Beschreibung und den Ansprüchen sind alle Werte der trichromatischen Koordinaten (x, y), der Exitationsreinheit (P), der dominanten Wellenlänge λ_D des durchgelassenen Lichts und die Lichtdurchlässigkeit des Glases (TL) aus der spezifischen inneren Durchlässigkeit (bzw. Transmission) (SIT_{λ}) einer 5 mm-dicken Glasscheibe berechnet. Die spezifische innere Transmission einer Glasscheibe wird nur von der Absorption des Glases geleitet und kann durch das Beer-Lambert-Gesetz ausgedrückt werden; SIT_{λ} = $e^{-EA\lambda}$, worin A_{λ} der Absorptionskoeffizient des Glases (cm⁻¹) bei der fraglichen Wellenlänge und E die Dicke des Glases (in cm) sind. Als erste Annäherung kann SIT_{λ} auch dargestellt werden durch die Formel:

$$(I_{3\lambda} + R_{2\lambda})/(I_{1\lambda} - R_{1\lambda}),$$

worin I_{1\(\lambda\)} die Intensität des sichtbaren Lichts auf der ersten Fläche der Glasscheibe, R_{1\(\lambda\)} die Intensität des sichtbaren Lichts, das von dieser Fläche reflektiert wird, I_{3\(\lambda\)} die Intensität des sichtbaren Lichts, das von der zweiten Fläche der Glasscheibe durchgelassen wird und R_{2\(\lambda\)} die Intensität des sichtbaren Lichts, die zum Inneren der Scheibe durch diese zweite Fläche reflektiert wird, sind.

In der vorliegenden Beschreibung und den Ansprüchen werden die folgenden Ausdrücke benutzt:

Die Gesamtlichttransmission (Durchlässigkeit) für Beleuchtung A, gemessen für eine Dicke von 4 mm (TLA4). Diese Gesamtdurchlässigkeit ist das Ergebnis der Integration des Ausdrucks:

$\Sigma T_{\lambda} E_{\lambda} S_{\lambda} / \Sigma E_{\lambda} S_{\lambda}$

zwischen den Wellenlängen 380 und 780 nm, worin Τλ die Durchlässigkeit bei Wellenlänge λ, Ελ die Spektralverteilung der Beleuchtung A und Sa die Empfindlichkeit des normalen menschlichen Auges als Funktion der Wellenlänge \(\lambda\) sind.

Die Gesamtenergietransmission (Durchlässigkeit), gemessen für eine Dicke von 4 mm (TE4). Diese Gesamttransmission ist das Ergebnis der Integration des Ausdrucks:

$\Sigma T_{\lambda} E_{\lambda} / \Sigma E_{\lambda}$

zwischen den Wellenlängen 300 und 2150 nm, wobei Et die Spektralenergieverteilung der Sonne bei 30° über dem Horizont ist (Moon'sche Verteilung).

Die Selektivität, gemessen für eine Dicke von 4 mm (SE4) ist definiert durch das Verhältnis (TLA4/TE4).

Die Gesamttransmission im Ultravioletten, gemessen für eine Dicke von 4 mm (TUVT4). Diese Gesamttransmission ist das Ergebnis der Integration des Ausdrucks:

ΣΤλ. υλ/Σ.Ε. υλ 20

zwischen den Wellenlängen 280 und 380 nm, wobei U_λ die Spektralverteilung einer Ultraviolettstrahlung ist, die durch die Atmosphäre gelangt ist, wie bestimmt im DIN-Standard 67507.

Wenn die Transmissionskurve einer transparenten Substanz nicht als Funktion des sichtbaren Wellenlänge schwankt, wird diese Substanz als "neutralgrau" bezeichnet. Im C.I.E.-System besitzt sie keine dominante Wellenlänge und ihre Exitationsreinheit ist null. Durch Ausdehnung kann ein Körper als grau betrachtet werden, für welchen die Spektralkurve verhältnismäßig flach im sichtbaren Bereich ist, aber dennoch schwache Absorptionsbanden zeigt, was die Definition einer dominanten Wellenlänge ermöglicht und eine Reinheit, die gering, aber nicht null ist. Grauglas gemäß der vorliegenden Erfindung hat vorzugsweise eine Exitationsreinheit von weniger als 12% und eine dominante Wellenlänge zwischen 460 und 490 nm, was einer bläulichen Farbtönung entspricht. Das Glas gemäß der vorliegenden Erfindung hat eine sehr dunkelgraue Tönung entsprechend einer Gesamtlichtransmission von Beleuchtung A, gemessen für eine Dicke von 4 mm (TLA4) von weniger als 20%.

Graugläser werden im allgemeinen wegen ihrer Schutzwirkungen gegen die Strahlen der Sonne gewählt und ihre Verwendung in Gebäuden ist bekannt, insbesondere in sehr sonnigen Ländern. Graugläser werden auch in Balkonbalustraden oder Treppenhäusern sowie für die teilweise Verglasung bei gewissen Motorfahrzeugen 35 oder Eisenbahnabteilen verwendet, um ihr Inneres vor Sicht zu schützen.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein sehr dunkelgraues Glas, das insbesondere für den Einbau in Fahrzeugdächern geeignet ist, beispielsweise als Automobilsonnendach oder eine vollständige Dachscheibe.

Die vorliegende Erfindung liefert ein sehr dunkelgrau gefärbtes Natronkalkglas, das aus glasbildenden Bestandteilen und Färbemitteln zusammengesetzt ist und dadurch gekennzeichnet ist, daß die Elemente Eisen, Kobalt und Selen als Färbemittel in den folgenden Mengenanteilen vorliegen (ausgedrückt in der angegebenen Form als Gewichtsprozent des Glases):

Fe₂O₃ 1,00 bis 1,65% Co 0.017 bis 0.030% 45 Se 0,001 bis 0.010%

wobei die Mengenanteile an Färbemitteln so sind, daß das Glas eine Gesamtlichttransmission, gemessen für Beleuchtung A bei einer Glasdicke von 4 mm (TLA4) von weniger als 20%, eine Gesamtenergietransmission, 50 gemessen für eine Glasdicke von 4 mm (TE4), von weniger als 20% hat.

Ein solches gefärbtes Glas hat ein sehr dunkelgraues Aussehen und hat geringe Lichttransmissions- und Energietransmissionseigenschaften, so daß es besonders geeignet ist zur Verwendung als Schutz gegen Sonnenstrahlung, insbesondere für Fahrzeugsonnendächer oder Dachscheiben.

Tatsächlich kann ein grau gefärbtes Glas erzeugt werden unter Verwendung von Nickel als Hauptfärbemittel. 55 Das Vorliegen von Nickel bietet jedoch gewisse Nachteile, insbesondere wenn das Glas nach dem Floatverfahren erzeugt werden soll. Beim Floatverfahren wird ein Band von heißem Glas entlang einer Oberfläche eines Bads von geschmolzenem Zinn geführt, so daß seine Flächen eben und parallel werden. Um Oxidation des Zinns an der Oberfläche des Bads zu vermeiden, was zum Einschluß von Zinnoxid durch dieses Band führen würde, wird eine reduzierende Atmosphäre über dem Bad aufrechterhalten. Wenn das Glas Nickel enthält, wird dieses teilweise durch die Atmosphäre über dem Zinnbad reduziert, was Anlaß zu einer Trübung im erzeugten Glas gibt. Außerdem kann im Glas vorhandenes Nickel Nickelsulfid NiS bilden. Dieses Sulfid existiert in verschiedenen kristallinen Formen, die innerhalb verschiedener Temperaturbereiche stabil sind und die Umwandlung von einer zur anderen erzeugt Probleme, wenn das Glas durch eine Hitzehärtungsbehandlung verstärkt werden soll, wie dies der Fall auf dem Automobilsektor und auch für gewisse Verglasungen, die in Gebäuden benutzt werden (Balkone, Gewölbezwickel und dergleichen) ist. Glas gemäß der Erfindung, das kein Nickel enthält ist somit besonders gut geeignet zur Herstellung nach dem Floatverfahren sowie für Architekturverwendung oder auf dem Gebiet von Motor- oder anderen Fahrzeugen.

5

10

Das kombinierte Vorliegen von Eisen-, Selen- und Kobaltfärbungsmitteln ermöglicht es, daß die optischen und Energieeigenschaften von Grauglas gemäß der Erfindung gesteuert werden. Die Wirkungen von unterschiedlichen Färbungsmitteln, die einzeln für die Herstellung eines Glases in Betracht gezogen werden, sind wie folgt (wie im deutschen Handbuch "Glas" von H. Scholtze, übersetzt von J. LeDû, Glasinstitut, Paris, beschrieben):

Eisen: Eisen ist tatsächlich in den meisten Gläsern vorhanden, die auf dem Markt existieren, entweder als Verunreinigung oder absichtlich als Färbemittel eingeführt. Das Vorliegen von Ferriionen (Fe³⁺) gibt dem Glas eine leichte Absorption von sichtbarem Licht mit einer kurzen Wellenlänge (410 und 440 nm) und eine sehr starke Absorptionsbande in Ultraviolett (Absorptionsbande zentriert auf 380 nm) während das Vorliegen von Ferroionen (Fe²⁺) eine starke Absorption im Infrarot bewirkt (Absorptionsbande zentriert auf 1050 nm). Ferriionen geben dem Glas eine leichte Gelbfärbung während Ferroionen eine ausgeprägtere blaugrüne Färbung geben.

Selen: Das Se⁴⁺-Kation hat praktisch keine Färbewirkung, während das ungeladene Element Se° eine rosa Färbung gibt. Das Se²⁻-Anion bildet ein Chromophores mit Ferriionen, die vorhanden sind, und deswegen gibt es dem Glas eine bräunlichrote Färbung.

Kobalt: Die Co^{II}O₄-Gruppe erzeugt eine intensive blaue Färbung mit einer dominanten Wellenlänge im wesentlichen entgegengesetzt zu der die durch das Eisen-Selen-Chromophore gegegeben wird.

Die Energie- und optischen Eigenschaften von Glas, welches die Färbemittel Eisen und Selen enthält, ergeben sich demnach aus einer komplexen Wechselwirkung zwischen ihnen. Tatsächlich hat jedes dieser Färbemittel ein Verhalten, das stark vom Redoxzustand abhängt und daher von der Gegenwart anderer Elemente, die diesen Zustand leicht beeinflussen.

Gemäß einer ersten bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Färbemittel in einer Menge vorhanden, welche den folgenden Mengenanteilen entspricht (ausgedrückt in der angegebenen Form als Gewichtsprozent des Glases):

25 Fe₂O₃ 1,05 bis 1,35% Co 0,0195 bis 0,0225% Se 0,003 bis 0,006%.

Gemäß einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Färbemittel in einer Menge vorhanden, welche den folgenden Mengenanteilen entspricht (ausgedrückt in der angegebenen Form als Gewichtsprozent des Glases):

Fe₂O₃ 1,35 bis 1,65% Co 0,0175 bis 0,0205% Se 0,0015 bis 0,0045%.

35

Die erste bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ermöglicht wegen der begrenzten Menge an in der Zusammensetzung vorhandenem Eisen die leichte Bildung eines Glases mit den gewünschten optischen und Energiemerkmalen: Lichttransmission, gemessen für Beleuchtung A für eine Glasdicke von 4 mm (TLA4) von weniger als 20% und Energietransmission, gemessen für eine Glasdicke von 4 mm (TLA) von weniger als 20%. Die andere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung erleichtert die Bildung von sehr dunkelgrauem Glas, das eine höhere Selektivität hat (wobei die Selektivität definiert ist als das Verhältnis der Lichttransmission zur Energietransmission) als Ergebnis des höheren Eisengehalts.

Die Gesamtenergietransmission von gefärbtem Glas gemäß der Erfindung, gemessen für eine Glasdicke von 4 mm (TE4) ist vorzugsweise größer als 10%. Dies begrenzt die Erwärmung des Glases durch Absorption von Lichtstrahlung im Falle von intensivem Sonnenlicht.

Die Gesamtenergietransmission des gefärbten Glases, gemessen für eine Glasdicke von 4 mm (TE4) ist vorzugsweise weniger als 15%. Eine solche Gesamtenergietransmission ist besonders gut geeignet für die beabsichtigten Verwendungszwecke, insbesonders als Fahrzeugdachscheiben oder als Verglasungsscheiben für Gebäude in heißen Ländern.

Es ist erwünscht, daß die gesamte Lichttransmission des Glases, gemessen für Beleuchtung A für eine Dicke von 4 mm (TLA4) mehr als 12%, vorzugsweise mehr als 15% sein sollte. Solche Minimumswerte der Lichttransmission liefern ausreichend Sicht durch das Glas.

Das Vorliegen von Eisen- und Selenfärbemitteln in den oben definierten Grenzen, ermöglicht es, daß eine starke Absorption im Ultraviolettbereich erzielt wird. Glas gemäß der Erfindung besitzt vorzugsweise eine Gesamttransmission im Ultraviolettbereich (TUVT4) von weniger als 10% oder selbst weniger als 5%. Diese Eigenschaft ist besonders vorteilhaft auf dem Automobilsektor. Die geringe Transmission von Ultraviolettstrahlung ermöglicht es, daß das Altern und die Verfärbung von Innenausrüstung in Motorfahrzeugen vermieden wird

Das gefärbte Glas kann Cer enthalten, wenn dies benötigt wird, um die Gesamttransmission des Glases im Ultraviolettbereich (TUVT4) noch weiter zu verringern.

Die Exitationsreinheit von sehr dunkelgrauem Glas gemäß der Erfindung ist vorzugsweise weniger als 12%. Gemäß seiner dominanten Wellenlänge kann das sehr dunkelgraue Glas gemäß der Erfindung eine gefärbte Tönung zeigen, beispielsweise grün oder gelb oder vorzugsweise bläulich.

Ein solches Glas wird vorzugsweise in Form von Scheiben verwendet, beispielsweise Scheiben mit einer Dicke von 4 oder 5 mm zur Herstellung von Dachscheiben für Motorfahrzeuge oder mit einer Dicke von mehr als

4 mm in Gebäudescheiben.

Das sehr dunkelgraue Glas kann eine Beschichtung tragen, die aus wenigstens einem Metalloxid gebildet ist, beispielsweise eine Beschichtung aus Titanoxid, Zinnoxid, Eisenoxid, Kobaltoxid, Chromoxid oder einem Gemisch von diesen. Solch beschichtetes Glas hat die Eigenschaft von sehr geringer Licht- und Energietransmission. Überdies ermöglichen die Beschichtungen, daß das Erwärmen des Glases durch intensiven Sonnenschein begrenzt bleibt.

Glas gemäß der vorliegenden Erfindung kann nach traditionellen Methoden hergestellt werden. Als Rohmaterial können natürliche Materialien, recyclisiertes Glas, Schlacke oder eine Kombination davon benutzt werden. Die Färbemittel werden nicht notwendigerweise in der angegebenen Form zugesetzt, jedoch entspricht diese Art der Angabe der Mengen von zugesetzten Färbemitteln, in Äquivalenten in den angegebenen Formen, der derzeitigen Praxis. In der Praxis wird Eisen in Form von Polierrot zugegeben, Kobalt wird in Form eines hydratisierten Sulfats zugegeben, wie CoSO4·7H2O oder CoSO4·6H2O und Selen wird in elementarer Form oder in Form eines Selenits, wie Na2SeO3 oder ZnSeO3 zugegeben. Andere Elemente können als Verunreinigungen in den bei der Herstellung des Glases gemäß der Erfindung verwendeten Rohmaterialien vorliegen (beispielsweise Manganoxid in Mengen, in der Größenordnung von 50 ppm oder kleine Mengenanteile an Vanadium oder Chrom), die aus den natürlichen Materialien, dem recyclisierten Glas oder der Schlacke stammen können, jedoch wenn das Vorliegen dieser Verunreinigungen dem Glas keine Eigenschaften außerhalb der oben definierten Grenzen verleiht, wird das Glas als mit der vorliegenden Erfindung übereinstimmend betrachtet.

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden spezifischen Beispiele von Zusammensetzungen erläutert.

Beispiele 1 bis 15

Tabelle I gibt die Grundzusammensetzung des Glases sowie die Bestandteile der verglasbaren Masse, die geschmolzen werden soll, um Glas gemäß der Erfindung zu erzeugen (die Mengen sind in Kilogramm pro Tonne der verglasbaren Masse angegeben). Tabellen IIa, IIb und IIc geben die Färbemittel, die zum Ansatz zugegeben werden sollen (wobei die Mengen ausgedrückt sind in Kilogramm für eine Tonne verglasbare Rohmaterialien) und die Gewichtsanteile von Färbemitteln im erzeugten Glas. Diese Mengenanteile sind durch Röntgenfluoreszenz des Glases bestimmt und in die angegebene Molekularart umgewandelt. Tabellen IIIa, IIIb und IIIc geben die optischen und Energieeigenschaften, welche den in der vorliegenden Beschreibung angegebenen Definitionen entsprechen.

Beispiel 10 betrifft ein Glas gemäß Beispiel 6, auf dem eine Schicht von Titandioxid mit einer Dicke zwischen 45 und 50 nm abgeschieden war. Diese Schicht wurde durch Pyrolyse einer organischen Titanverbindung auf dem heißen Glas abgeschieden.

Beispiel 11 betrifft ein Glas gemäß Beispiel 6 auf dem eine Schicht von Eisen-, Kobalt- und Chromoxiden abgeschieden war. Eine solche Schicht hat eine Dicke zwischen 35 und 45 nm. Sie enthält in Gewichtsanteilen 62% Kobaltoxid, 26% Eisenoxid und 12% Chromoxid. Eine solche Schicht wird leicht erhalten durch Pyrolyse von organometallischen Reagenzien, wie Acetylacetonaten auf dem Glasband, während es noch bei einer sehr hohen Temperatur am Ausgang eines Floattanks ist.

| | Tabelle I | 40 |
|--------------------------------|----------------------|----|
| i | Grundglas | |
| Analyse | e des Grundglases | |
| SiO ₂ | 72,0% | 45 |
| Al ₂ O ₃ | 72,040 0,8% | |
| | | |
| CaO | 8,8% | |
| MgO | 4,2% | |
| Na ₂ O | 14,1% | 50 |
| K₂O | 0,1% | |
| | · | |
| Bestandte | eile des Grundglases | 55 |
| K ₂ O | 0,1% | 55 |

| | Destandiene des Grundglases | 55 |
|---------------------------------|-----------------------------|----|
| Sand | 571,3 | |
| Feldspat | 29,6 | |
| Kalkstein | 35,7 | |
| Dolomit | 162,1 | 60 |
| Na ₂ CO ₃ | 181,1 | |
| Sulfat | 5,0 | |
| Nitrat | 15,2 | |

65

| | | Tabelle IIa | | | | |
|----|--|---------------|-----------|-----------------------|--------------------------|----------------------|
| | Beispiel Nr. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 5 | Färbemittel (kg) berechnet | | | | | |
| | in Form von: | | | | | |
| | Fe ₂ O ₃ | 10,48 | 10,90 | 10,31 | 10,57 | 9,56 |
| 10 | C ₀ O | 0,301 | 0,251 | 0,251 | 0,194 | 0,209 |
| | Se Färbemittel (Gewichtsmenge | 0,086 | 0,115 | 0,100 | 0,078 | 0,105 |
| 15 | im Glas) berechnet in Form von: | | | | | |
| | Fe ₂ O ₃ (%.) | 1,32 | 1,37 | 1,30 | 1,33 | 1,21 |
| | Co (ppm) | 288 | 240 | 240 | 186 | 200 |
| 20 | Se (ppm) | 42 | 56 | 49 | 38 | 51 |
| | | Tabelle IIb | | | | |
| 25 | | | | | | |
| | Beispiel Nr. | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 20 | Färbemittel (kg) berechnet | | | | | |
| 30 | in Form von: Fe ₂ O ₃ | 9 , 73 | 10,90 | 10,48 | 10,9 | 9,73 |
| | CoO | • | 212ر0 | 0,240 | 0,191 | 0,217 |
| 35 | Se | 0,068 | 0,074 | 0,078 | 0,082 | 0,068 |
| | Färbemittel (Gewichtsmenge | | | | • | |
| 40 | im Glas) berechnet in Form von: | | | 1.00 | 1 27 | 1 22 |
| | Fe ₂ O ₃ (%.) | 1,23 | 1,35 | 1 , 32 230. | 1 _/ 37 183 | 1 , 23 208 |
| AE | Co (ppm) | · 208 | 203 36 | 230 38 | 40 | 33 |
| 45 | Se (ppm) | 3 3 | 30 | <i>-</i> | 10 | |

Tabelle IIc

| | Beispiel Nr. | | | 11 | 12 | , | | |
|-------------------------------|--|----------------------|-------------------|-------------------------|--------------------------------|-----------------------|--------------|----|
| | Färbemittel (kg) be | rechnet | | | | | | 5 |
| | in Form von: Fe ₂ O ₃ CoO Se Färbemittel (Gewich | itsmenge | | 9,73 0,217 0,068 | - | 99 | | 10 |
| | im Glas) berechnet i | _ | on: . | | | | | 15 |
| · | Fe ₂ O ₃ (%.) Co (ppm) Se (ppm) | | ···· , | 1,23 208 33 | 1,5 190 30 | | | 20 |
| | | Tabelle IIIa | | | | | | 25 |
| Beispiel Nr. | | 1 | 2 | 3 | | 4 | 5 | |
| | en des Glases | . * | 2 | 3 | | 4 | Э | |
| TL (%) TLA4 (%) | | 6,8 10,7 | | 7 , | 8 2 , 2 | 13 , 1 18,1 | 10,3 15,2 | 30 |
| TE4 (%) P (%) | | 11,2 | 9,6 | 4 | б | 18,1 19,2 9,8 | 9 , 7 | 35 |
| λD (nm) TUVT4 (%) | | 476,2 2,1 | 581 ₉ | ,0 58 2 _/ | 80,6 4 | 574,1 2,5 | 578,0 2,2 | 40 |
| | | Tabelle IIIb | | | | | | |
| Beispiel Nr. Eigenschafte | en des Glases | 6 | 7 | 8 | ; | 9 | 10 | 45 |
| TL(%) TLA4 (%) TE4 (%) | | 13,4 17,8 17,4 | 13, | 4 1 1 1 | , ¹ 3,2 · 1,9 | 11,2 16,0 14,4 | 14,1 15,1 | 50 |
| P (%) λD (nm) TUVT4 (%) | | 7,1 486,2 2,6 | 2,1 533 2,1 | 3,4 4 | ,3 87,8 ,3 | 11,2 570,1 2,5 | 1,7 | 55 |

Tabelle IIIc

| | Beispiel Nr. | 11 | 12 |
|----|--------------------------|------|-------|
| 5 | Eigenschaften des Glases | | |
| | TL(%) | | 11,4 |
| | TLA4 (%) | 9,5 | 15,8 |
| 10 | TE4 (%) | 12,1 | 13,1 |
| | P (%) | • | 4,3 |
| | λD (nm) | • | 513,0 |
| 15 | TUVT4 (%) | < 1 | < 2 |

Patentansprüche

20

1. Sehr dunkelgrau gefärbtes Natronkalkglas, zusammengesetzt aus glasbildenden Bestandteilen und Färbemitteln, dadurch gekennzeichnet, daß die Elemente Eisen, Kobalt und Selen als Färbemittel in den folgenden Mengenanteilen vorliegen (ausgedrückt in der angegebenen Form als Gewichtsprozent des Glases):

25

| Fe ₂ O ₃ | 1,00 bis 1,65% |
|--------------------------------|-------------------|
| Co | 0,017 bis 0,030% |
| Se | 0,001 bis 0,010%, |

30

35

40

45

wobei die Mengenanteile an Färbemitteln so sind, daß das Glas eine gesamte Lichttransmission, gemessen für Beleuchtung A für eine Glasdicke von 4 mm (TLA4) von weniger als 20% und eine Gesamtenergietransmission, gemessen für eine Glasdicke von 4 mm (TE4), von weniger als 20% hat.

2. Gefärbtes Glas nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Färbemittel in einer Menge vorliegen, welche den folgenden Anteilen entspricht (ausgedrückt in der angegebenen Form als Gewichtsprozent des Glases):

| Fe ₂ O ₃ | 1,05 bis 1,35% | | |
|--------------------------------|--------------------|--|--|
| Co | 0,0195 bis 0,0225% | | |
| Se | 0.003 bis 0.006%. | | |

3. Gefärbtes Glas nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Färbemittel in einer Menge vorliegen, welche den folgenden Anteilen entspricht (ausgedrückt in der angegebenen Form als Gewichtsprozent des Glases):

| Fe ₂ O ₃ | 1,35 bis 1,65% | | |
|--------------------------------|---------------------|--|--|
| Co | 0,0175 bis 0,0205% | | |
| Se | 0.0015 bis 0.0045%. | | |

50

55

- 4. Gefärbtes Glas nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtenergietransmission, gemessen für eine Dicke von 4 mm (TE4) größer als 10% ist.
- 5. Gefärbtes Glas nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtenergietransmission, gemessen für eine Dicke von 4 mm (TE4) weniger als 15% ist.
- 6. Gefärbtes Glas nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die gesamte Lichttransmission, gemessen für Beleuchtung A für eine Dicke von 4 mm (TLA4) größer als 12% ist.
- 7. Gefärbtes Glas nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die gesamte Lichttransmission, gemessen für Beleuchtung A für eine Dicke von 4 mm (TLA4) größer als 15% ist.
- 8. Gefärbtes Glas nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich das Element Cer enthält.
 - 9. Gefärbtes Glas nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamttransmission im Ultraviolettbereich, gemessen für eine Dicke von 4 mm (TUVT4) weniger als 10% ist.
 - 10. Gefärbtes Glas nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamttransmission im Ultraviolettbereich, gemessen für eine Dicke von 4 mm (TUVT4) weniger als 5% ist.
 - 11. Gefärbtes Glas nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Exitationsreinheit weniger als 12% ist.
 - 12. Gefärbtes Glas nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es in Form einer

Scheibe vorliegt.

13. Gefärbtes Glas nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Beschichtung trägt, die aus wenigstens einem Metalloxid besteht.

- Leerseite